

分離プロセスの量子化学的研究

Quantum Chemical Studies on Separation Processes

京都大学 大学院 工学研究科 化学工学専攻 分離工学分野 田門 肇

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、吸着剤と吸着質の分子間相互作用や、乾燥過程における分子の動的挙動など、吸着工学や乾燥工学などにおける微視的な諸問題を取り上げ、分子軌道法や分子動力学法などの分子シミュレーションを用いて検討を行うことを目的としている。今年度はアミロースとアミロペクチンの水和状態について、分子動力学(MD)シミュレーションにより検討した。以下その概要を報告する。

α -グルコースが直鎖状に結合した糖鎖高分子のアミロースと、アミロースが相互に結合した分岐構造を有するアミロペクチンは、デンプンの主成分である。デンプンは加水・加熱により膨潤して糊化し、糊化したデンプンを放置すると収縮して老化する。アミロースの含有量の高いデンプンほど老化しやすいこと、デンプンに糖を添加すると老化が抑制されることなどが知られている。これらの現象においては、糖鎖の構造の違いによって生じる水和状態の違いが大きく影響していると考えられる。本研究では、そうした微視的構造の違いに着目した検討を行うため、分子動力学(MD)計算を実施した。モデル物質としてアミロースおよびアミロペクチンを低分子化して得られるアミロースオリゴマーならびにアミロペクチンオリゴマーを取り上げ、両オリゴマー水溶液中における水分子の動的挙動や水-糖間の相互作用などを検討した。

アミロースオリゴマーのモデルは、96 個の α -グルコースが側鎖を持たずに結合したオリゴマーを取り上げた。アミロペクチンオリゴマーのモデルは、 α -グルコースが 36 個結合して主鎖を形成し、主鎖の 7 番目のグルコースに糖残基数 30 の側鎖が結合し、その側鎖の 13 番目のグルコースに糖残基数 18 の側鎖が結合し、さらに主鎖の 25 番目のグルコースに糖残基数 12 の側鎖が別途結合した糖残基数 96 のオリゴマーを取り上げた。これらのオリゴマー各 2 本ずつを用いて、オリゴマーの質量濃度が 5~90 wt%の水溶液について、5°C、50°Cの各温度条件下における MD 計算を実施した。計算プログラムは Amber 14 を使い、分子力場は糖鎖には GLYCAMを、水分子には TIP3Pを適用して、NPTアンサンブルで 10 nsのMD計算を行った。

2 種類のオリゴマー水溶液に対して、オリゴマー濃度と水の自己拡散係数 D の関係を求めたところ、70 wt%と 80 wt%において、アミロースオリゴマー水溶液中に比べアミロペクチンオリゴマー水溶液中の方が D の値が顕著に小さくなった。その原因を調べるため、オリゴマーに近接する水分子1個あたりの水-オリゴマー間水素結合数を求めたところ、アミロペクチンオリゴマー水溶液中における水素結合数の方が顕著に大きかった。この結果として、アミロペクチンオリゴマー水溶液中の方が水分子の拡散が抑制され、 D の値が小さくなったと考えられる。さらに、水分子1個あたりの水素結合数に差が生じるのは、両オリゴマーに近接する水分子数の差によるのではなく、水-オリゴマー間の全水素結合数の差に由来することがわかった。